

JP1315471

Title:
STAINPROOFING AGENT

Abstract:

PURPOSE: To obtain a stainproofing agent excellent in film strength, adhesive properties to objects to be treated and durability consisting of a fluorine-containing polymer containing a specified fluorine-containing acrylate in an amount \geq a half thereof.
CONSTITUTION: An objective stainproofing agent consisting of a fluorine-containing polymer containing a fluorine-containing acrylate expressed by the formula [Y is 1-3C alkylene, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2$ (R is 1-4C alkyl) or $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2$ (Z is H or acetyl); Rf is 3-21C fluoroalkyl or 3-21C fluoroalkyl containing 1-10 O atoms in the carbon atom chain (provided that O atoms are not mutually adjacent); above-mentioned fluoroalkyls contain \geq 5 F atom] in an amount of \geq 50wt.%.

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-315471

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)12月20日
C 09 D 5/00 P P G 7038-4 J
C 08 F 20/26 M M T 8620-4 J
20/38 M M U 8620-4 J
C 09 D 5/14 P Q M 7038-4 J 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 防汚加工剤

⑯ 特 願 平1-65225

⑰ 出 願 平1(1989)3月16日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)3月16日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-63840

㉑ 発 明 者 大 森 晃 大阪府茨木市山手台3丁目16-22
㉒ 発 明 者 犬 飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710
㉓ 発 明 者 北 原 隆 宏 大阪府吹田市津雲台2丁目1番C-22-101
㉔ 発 明 者 上 田 晶 彦 大阪府大阪市西成区松3丁目10-3
㉕ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

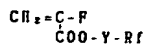
明 細 書

1. 発明の名称

防汚加工剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式:



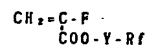
(式中、Y は炭素原子数1～3のアルキレン基、
-CH₂CH₂N(R)SO₂- 基(但し、R は炭素原子数1
～4のアルキル基である。)または-CH₂CH(OZ)
CH₂-基(但し、Z は水素原子またはアセチル基
である。)、Rfは炭素原子数3～21のフルオロ
アルキル基または炭素原子鎖中に1～10の酸素
原子を含む炭素原子数3～21のフルオロアルキ
ル基(但し、酸素原子同士が隣接することはない)
を示し、前記フルオロアルキル基はフッ素
原子を少なくとも5個含む。)

で表わされる含フッ素アクリレートと少なくとも
も50重量%含む含フッ素重合体からなる防汚加
工剤。

2. 含フッ素重合体のガラス転移温度または融

点が35℃以上である特許請求の範囲第1項記載
の防汚加工剤。

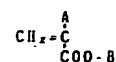
3. (a) 一般式:



(式中、Y は炭素原子数1～3のアルキレン基、
-CH₂CH₂N(R)SO₂- 基(但し、R は炭素原子数1
～4のアルキル基である。)または-CH₂CH(OZ)
CH₂-基(但し、Z は水素原子またはアセチル基で
ある。)、Rfは炭素原子数3～21のフルオロア
ルキル基または炭素原子鎖中に1～10の酸素原
子を含む炭素原子数3～21のフルオロアルキル
基(但し、酸素原子同士が隣接することはない)
を示し、前記フルオロアルキル基はフッ素
原子を少なくとも5個含む。)

で表わされる含フッ素アクリレート65～90重量
%、

(b) 一般式:

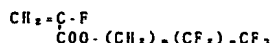


(式中、A は水素原子、フッ素原子、塩素原子

またはメチル基、B は炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10の脂環一般式基若しくは芳香族含有基または炭素原子数1~10のフルオロアルキル基を示す。)

で表わされる(メタ)クリレート10~35重量%、および(c)エチレン性不飽和単量体0~10重量%からなる含フッ素共重合体を含む防汚加工剤。

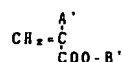
4. (a) の含フッ素アクリレートが一般式:



(式中、mは1~3の整数、nは5~10の整数を示す。)

で表わされる含フッ素アクリレートであり、

(b) の(メタ)クリレートが一般式:



(式中、A'は水素原子、フッ素原子またはメチル基、B'はメチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、トリシクロデカニル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンテ

開昭58-189284号公報参照)。

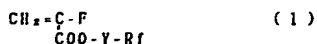
(発明が解決しようとする課題)

しかし、この化合物は合成が困難であり、合成の結果できた物はいろいろな構造をもつ混合物となるうえ、フッ素含有率が低いことにより、撥水撥油性および防汚性がなお不十分であるという欠点があった。

本発明の目的は、撥水撥油性および防汚性に優れているのみならず、耐久性の良い防汚加工剤を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、一般式:



(式中、Yは炭素原子数1~3のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{SO}_2-$ 基(但し、Rは炭素原子数1~4のアルキル基である。))または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ})\text{CH}_2-$ 基(但し、Zは水素原子またはアセチル基である。)、Rfは炭素原子数3~21のフルオロアルキル基または炭素原子鎖中に1~10の酸素原子を含む炭素原子数3~21のフルオロアルキル基(但し、酸

ニル基またはフェノキシエチル基を示す。)

で表わされる(メタ)クリレートであり、

(c) のエチレン性不飽和単量体が官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートである特許請求の範囲第3項記載の防汚加工剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、撥水撥油性を有する含フッ素防汚加工剤に関する。

(従来の技術)

従来より撥水撥油性を有する防汚加工剤には、長鎖フルオロアルキル基を有するウレタン化合物(以下R₁ウレタン化合物と称する)が知られている(例えば、特開昭53-112855号公報、特開昭54-74000号公報、特開昭54-133485号公報等参照)。

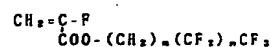
しかし、上記R₁ウレタン化合物は低分子量のため耐久性がないという欠点があった。

そこで、耐久性を向上させるため分子量800~3000のR₁ウレタン化合物が提案されている(特

素原子同士が隣接することはない)を示し、前記フルオロアルキル基はフッ素原子を少なくとも5個含む。)

で表わされる含フッ素アクリレートを少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも65重量%含む含フッ素重合体からなる防汚加工剤である。

上記含フッ素アクリレート(1)のうち、好ましい含フッ素アクリレートは一般式:

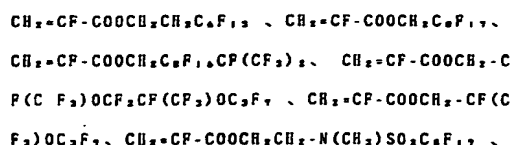


(式中、mは1~3の整数、nは5~13の整数を示す。)

で表わされる含フッ素アクリレートである。

含フッ素アクリレート(1)において撥水撥油性および防汚性を付与するためには、フルオロアルキル基中にフッ素原子を5個以上含む必要がある。

含フッ素アクリレート(1)の具体例としては、



$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 、等を挙げることができる。

含フッ素重合体に含フッ素アクリレート(1)以外に含有させることができる単量体としては、例えば一般式：



〔式中、A は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはメチル基、B は炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10の脂環一般式基若しくは芳香族含有基または炭素原子数1~10のフルオロアルキル基を示す。〕

で表わされる単量体を挙げることができる。

上記単量体(2)のうち、好ましい単量体はその単独重合体のガラス転移温度(T_g)が20℃以上あるもの、または単量体中に脂環一般式基若しくは芳香族含有基を含むものである。これらの単量体を含む共重合体は膜が強靱で固く、踏み込みに強いからである。

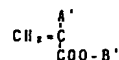
上記の好ましい単量体(2)は例えば一般式：

ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、グリシジル基、ジアルキルアミノ基またはトリアルコキシシリル基等の官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレート等のエチレン性不飽和単量体等を挙げることができる。

上記単量体(3)のうち好ましいのは、官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートである。

官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートの具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-R}^2$ (但し、 R^2 はグリシジル基である。)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COONHCH}_2\text{OH}$ 等を挙げることができる。

単量体としてのエチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の安価な単量体は、含フッ素重合体のコストを下げるのに有効であり、機能上は含フッ素重合体に硬度等を与える効果を有する。単量体(2)または(3)の使用量は、通常50重量%以下である。好ましくは単量体



〔式中、A' は水素原子、フッ素原子、またはメチル基、B' はメチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基、シクロヘキシル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、トリシクロデカニル基、ボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンテニル基またはフェノキシエチル基を示す。〕

で表わされる(メタ)アクリレートである。

単量体(2)の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-R}^1$

(但し、 R^1 はシクロヘキシル基である。)、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{10}\text{H}_{21}$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{COOCH}_3$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2$ -、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}$ -、

$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOR}^1$ (但し、 R^1 は前記と同じ。)等を挙げることができる。

また、含フッ素重合体に単量体(2)以外に含有させることができる単量体(以下単量体(3)と称する)としては、例えばエチレン、プロピレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンさらには

(1) が65~90重量%、単量体(2) が10~35重量%、単量体(3) が0~10重量%の範囲である。

含フッ素重合体が官能基を含んでいると、含フッ素重合体の被処理物品に対する接着性が向上する。また、この官能基を利用して含フッ素重合体を架橋することができる。架橋方法は、本技術分野で通常採用されている方法を利用することができる(例えば、特公昭47-42880号公報参照)。含フッ素重合体の官能基の元になる官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートの使用量は、通常10重量%以下である。さらに、 R^1 ウレタンをブレンドすることもできる。また、性能をそこなわない範囲でメチルメタアクリレート等をブレンドしてもよい。

また、性能を落とさない範囲で、ポリメチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、およびこれらと他のモノマーとの共重合体をブレンドすることもできる。ブレンドすることにより、より安価になり経済的である。この際、ブレンドするポリマーのガラス転移温度(以下、T_gと称

する)は50℃以上のものが好ましい。これらは例えばデュボン社製のエルバサイト2041、2042、2013、2045、Ep2021等である。

含フッ素重合体の数平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる)は、1万~400万の範囲、固有粘度(η) (溶媒:メタキシレンヘキサフルオライド、メチルエチルケトン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン等、温度:35℃)でいうと、0.25~3.0の範囲が好ましい。分子量が小さすぎると被処理物品より剥がれやすく、防汚性も小さい。大きすぎると被処理物品に塗布し難くなる。

また、含フッ素重合体のT_gまたは融点(以下、T_mと称する)は35℃以上あるものが、防汚加工剤の耐久性、特に土足踏み込みによる耐久性の点から好ましい。

本発明の前記含フッ素重合体は、ラジカル重合(溶液、塊状、乳化等)で製造することができる。

溶液重合で 사용할 ことができる溶媒の例としては、メタキシレンヘキサフルオライド、トリク

ロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、1,1,1-トリクロロエタン等の塩素系溶媒等を挙げることができる。溶液重合で調製した重合体は、溶媒から分離・乾燥後改めて溶液にして使用することができる他、重合終了後溶液を単に希釈して使用することもできる。

塊状重合で調製した重合体は、乾燥後溶液にして使用することができる。

溶液重合および塊状重合で使用する ことができる重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド系化合物等を挙げることができる。

溶液重合および塊状重合では、連鎖移動剤として、ラウリルメルカプタン、チオフェノール等のメルカプタン類を使用することができる。

重合温度は、前記いずれの方法でも、30~100℃が好ましい。

溶液重合または塊状重合で調製した含フッ素重合体は、通常該含フッ素重合体をよく溶解するこ

とができる溶解溶媒に溶解した後、溶解含フッ素重合体を析出させない程度の溶解能を有する希釈溶媒で希釈し、被処理物品に適用する。適用方法は、通常の防汚加工剤と同様、ディップ、はけ塗り、スプレー法等である。濃度は、はけ塗り法では0.1~30重量%、スプレー法では0.05~15重量%程度が好ましい。物品に塗布した後は室温~150℃で乾燥する。

溶解溶媒の例としては、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、トリクロロエタン等の塩素系溶媒等を挙げることができる。希釈溶媒の例としては、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の塩素系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、n-ペンタン等の飽和脂肪族系溶媒、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒等を挙げることができる。溶解溶媒を希釈溶媒として使用することもできる。

乳化重合で使用する乳化剤としては、ノニオン

系の化合物が好ましい。カチオン系またはアニオン系の乳化剤も使用可能である。

乳化重合で使用する ことができる重合開始剤としては、水溶性の化合物が好ましく、例えばアゾビスイソブチロアミジン塩酸塩等のアゾ系化合物、コハク酸パーオキサイド等のパーオキサイド系化合物等を挙げることができる。

重合温度は、30~100℃が好ましい。

乳化重合で調製した含フッ素共重合体は、水性タイプの防汚加工剤として使用することができる。乳化剤は、通常の場合除かなくてもよい。水性タイプの防汚加工剤は、前記方法と同じ方法で適用することができる。水性タイプの防汚加工剤は、水を含んでいるので、乾燥する時は100~150℃に加熱するのが好ましい。

本発明の防汚加工剤は、耐摩擦性の要求される用途、例えばテント、シートカバー、カーペット、ソファー、カーテン等の各種固体物質に防汚性を付与するための処理に使用することができる。

また、本発明の防汚加工剤は、合成樹脂に添加

混合して、合成樹脂に防汚性を付与することができる。合成樹脂に対する防汚加工剤の添加混合割合は、合成樹脂100重量部に対して、0.05～20重量部、好ましくは0.1～2重量部である。

対象となる合成樹脂は、特に限定されず、従来から公知のものを広く例示することができる。例えば、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアクリル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル系共重合体、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。また、異なる樹脂をブレンドしたものや、充填剤などを含んだ樹脂などでもよい。

合成樹脂への添加混合法も特に限定されず、湿式ブレンド法、乾式ブレンド法などが合成樹脂の種類に応じて採用される。

元素分析の結果は、炭素40.2%、フッ素47.9%および酸素2.9%であった。

残りの反応混合物をトリクロロトリフルオロエタン/1,1,1-トリクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒で該重合体が1重量%になるように希釈して防汚加工剤溶液を調製した。

実施例2～6

実施例1と同様の方法で第1表に示す単量体を使用して、防汚加工剤溶液を調製した。

実施例7

実施例5の重合体を5重量%になるように1,1,1-トリクロロエタンに溶解した(以下、これをA液と称する)、ついでPMMA(デュボン社製「エルバサイト2041」)を5重量%になるように1,1,1-トリクロロエタンに溶解した(以下、これをB液と称する)。A液2に対してB液1の重量割合で混合したのち、1,1,1-トリクロロエタンで1重量%になるように希釈して防汚加工剤溶液を調製した。

実施例8

(実施例)

以下、実施例および試験例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

200ccのガラス製アンプルに式： $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOC}$
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ で表わされる単量体(以下、 αF17F という。)75g、トリクロロデシニルアクリレート(以下、TCDAという。)22g、グリシジルメタクリレート(以下、GMAという。)3g、メタキシレンヘキサフルオライド(以下、 $\mu\text{-XHF}$ という。)200gおよびアゾビスイソブチロニトリル1.5gを入れ、メタノール/ドライアイスを使用してフリーズソー(freeze-thaw)法で脱気・窒素バージを三回繰り返したあと溶封した。

アンプルを50℃の恒温槽に24時間浸漬した。

その後、反応混合物300gのうち30gをメタノール中にあげ、沈澱した含フッ素重合体を乾燥した。9.9gの含フッ素重合体を得た。

溶媒として $\mu\text{-XHF}$ を使用し、温度35℃で測定した該重合体の固有粘度(η)は、0.68であった。

実施例7において、A液1に対してB液1の重量割合で混合したことを除いて、他は実施例7と同様にして防汚加工剤溶液を調製した。

比較例1

実施例1において各単量体を $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 75g、シクロヘキシルアクリレート(以下、CHAという)20g、GMA5gに変える以外は実施例1と同様に重合して防汚加工剤を調製した。

比較例2

攪拌機、温度計、還流器および滴下ロータを備えた100mlの四つ口フラスコにトリイジンジシシアネート(日立化成製「コロネートT65」)10.2g、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 26.6gを入れ、70℃で8時間反応させた。ついでメタノール1.9gを添加し、さらに8時間反応させ $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$ なるR、含有ウレタン化合物を得た。

このR、含有ウレタン化合物を1,1,1-トリクロロエタンで該化合物が1重量%になるように希釈して防汚加工剤溶液を調製した。

比較例3

$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ で表わされる単量体 (以下、 αF19F という。) 25g、エチレングリコールメタクリレート58g、ステアリルメタクリレート15gを使用して、他は実施例1と同様にして重合して防汚加工剤を調製した。

試験例1～8および比較試験例3

実施例1～8および比較例3の防汚加工剤溶液でナイロンタフタ布をデIPPINGした後、該処理布を24時間風乾して試料用加工布を作製した。この試料用加工布について下記の評価を行った。結果を第1表に示す。

撥水性

下記の組成の水-イソプロパノール水溶液を試料用加工布の上に数滴おいて、30秒後の浸透状態を観察し、染み込まないで保持される濃度によって下記のような点数で表した。

(以下余白)

撥水性 (点)	水-イソプロパノール水溶液の イソプロパノール濃度 (体積%)
11	100
10	90
9	80
8	70
7	60
6	50
5	40
4	30
3	20
2	10
1	0
0	水滴を保持できない。

撥油性

下記の溶液を試料用加工布の上に数滴おいて、30秒後の浸透状態を観察し、染み込まないで保持

される溶液の種類によつて下記のような点数で表した。

撥油性	溶液
8	n-ヘプタン
7	n-オクタン
6	n-デカン
5	n-ドデカン
4	n-テトラデカン
3	n-ヘキサデカン
2	n-ヘキサデカン/ スジョール (35/65 混合液)
1	スジョール
0	スジョールを保持できない

防汚性

試料用加工布を7×7cmに切断し、下記の人工ドライソイル (布に対して2倍重量) とともに、ポリ袋に入れ、激しく2分間ふりまぜ汚染させる。

次に、電気掃除器で人工ドライソイルを試き取ったのち、デジタル反射計で反射率 (白色度) を測定し、下記式により汚染率を求めた。

$$\text{汚染率}(\%) = \frac{\text{未汚染布の反射率} - \text{汚染布の反射率}}{\text{未汚染布の反射率}} \times 100$$

人工ドライソイル	
ビートモス	3.8重量%
セメント	1.7重量%
カオリン	1.7重量%
シリカ	1.7重量%
カーボン	1.75重量%
酸化第二鉄	0.50重量%
流動パラフィン	8.75重量%

土足汚染性

試料用加工布を30×30cmに切断し、これを廊下にはりつけ、土足踏み込みを1日行い、電気掃除器でクリーニング後、デジタル反射計で反射率

(白色度)を測定し、下記式により土足汚染率を求めた。

土足汚染率(%) =

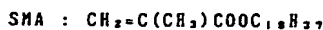
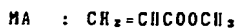
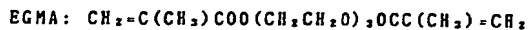
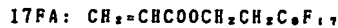
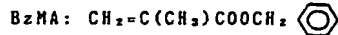
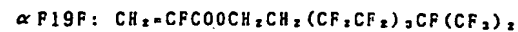
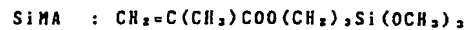
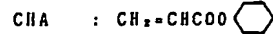
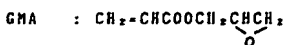
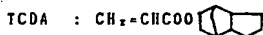
$$\frac{\text{踏み込み前の布の反射率} - \text{踏み込み後の布の反射率}}{\text{踏み込み前の布の反射率}} \times 100$$

また、土足踏み込み後、撥水性および撥油性を測定した。

比較試験例 1 ~ 2

比較例 1 および 2 の防汚加工剤溶液でナイロンタフタ布をデッピンした後、該処理布を 130℃ で 30 分加熱して試料用加工布を作製した。24 時間風乾して試料用加工布を作製した。この試料用加工布について試験例と同様の評価を行った。結果を第 1 表に示す。

なお、第 1 表において単量体の略号は下記の単量体を表している



(以下余白)

第 1 表

No	防汚加工剤の単量体組成 (重量%)	(7)	土足踏み込み前 撥水性 (%)	土足踏み込み前 撥油性 (%)	土足汚染率 (%)	土足踏み込み後 撥水性 (%)	土足踏み込み後 撥油性 (%)	土足汚染率 (%)
比較例 1	$\alpha\text{F17F}/\text{TCDA}/\text{GMA}$ 75/25/3	0.68	11	8	0.78	8	3	4.60
比較例 2	$\alpha\text{F17F}/\text{CHA}/\text{GMA}$ 75/25/3	0.70	11	8	3.06	6	2	7.72
比較例 3	$\alpha\text{F17F}/\text{TCDA}/\text{SiMA}$ 75/25/2	0.42	11	8	3.15	7	3	6.44
比較例 4	$\alpha\text{F19F}/\text{MA}$ 75/25	0.68	10	7	3.80	8	3	10.21
比較例 5	$\alpha\text{F17F}/\text{TCDA}/\text{GMA}$ 66/30/4	1.11	9	7	3.25	7	2	7.35
比較例 6	$\alpha\text{F19F}/\text{MA}/\text{HEA}$ 61/30/9	0.42	9	6	4.25	5	2	10.25
比較例 7	$\alpha\text{F17F}/\text{TCDA}/\text{GMA}$ 66/30/4	1.11	9	7	4.12	8	7	10.11
比較例 8	$\alpha\text{F17F}/\text{TCDA}/\text{GMA}$ 66/30/4	1.11	8	6	4.23	8	5	10.52
比較例 9	$\text{17FA}/\text{CHA}/\text{GMA}$ 75/20/5	0.22	11	8	6.12	0	0	23.08
比較例 10	$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCNH}$ 25/75	—	6	6	1.25	2	0	8.22
比較例 11	$\alpha\text{F19F}/\text{EGMA}/\text{MA}/\text{SMA}$ 25/75/15/5	0.35	3	1	18.21	0	0	30.02

実施例 9

市販の塩化ビニルフィルムに実施例 1 の防汚加工剤を 1 重量% の割合で添加し、ロールで混練して、厚さ 150 μm のフィルムを作った。

このフィルムを 5 × 10 cm の大きさに切り、これを 10 枚重ねて 1 kg 荷重で圧着し、45℃、85% RH 中で 1 か月放置した。

ついで、黒土 94%、水 4%、流動パラフィン 2% からなる人工汚れ中に浸漬し、引き上げて軽く振って余分な土汚れを落としたのち、重量を測定したところ、付着量は 0.03 mg/m² であった。

なお、同一の条件で防汚加工剤無添加のフィルムを測定したところ、0.25 mg/m² であった。

(発明の効果)

本発明の防汚加工剤は、膜強度や被処理物品に対する接着性等が従来の防汚加工剤に比べて優れており、耐久性を有している。

以上

特許出願人 ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.